

ВИКОРИСТАННЯ ІСТОРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ ПРИ ВИВЧЕННІ ТЕМИ «ЕЛЕКТРИЧНИЙ СТРУМ У РІДИНАХ»

Олег Царенко

У статті розглянуто узагальнені матеріали про історію створення гальванічних елементів та вплив цього відкриття на розвиток науки і техніки XIX століття.

In the article the generalized materials are considered about history of creation of galvanic elements and influence of this opening on development of scitech XIX century.

Використання елементів історизму дозволяє висвітлити особливості формування будь-якої дисципліни та науки в цілому, показати її місце в історії розвитку цивілізації. Матеріали з історії фізики та техніки є ефективним засобом розв'язання освітніх та виховних проблем при викладанні фізики як у середній, так й у вищій школі.

Тема «Електричний струм у рідинах» курсу загальної фізики досить цікава для сприйняття, її легко підкріпити не складними за технікою дослідями, є кінофільм тощо. Окреме питання цієї теми – хімічні джерела струму – досить часто, за браком часу, виноситься на самостійне опрацювання студентами. Звісно, це питання, на перший погляд, є найпростішим у даній темі, але слід звернути увагу на те, що жоден із навчальних посібників курсу загальної фізики на дає вичерпної інформації про проблеми, що виникли при створенні хімічних джерел струму. Це питання дійсно актуальне, оскільки саме хімічні джерела струму в середині XIX століття дали могутній поштовх до становлення та розвитку електродинаміки, електротехніки, засобів зв'язку тощо.

У даному дослідженні проаналізовано історію створення хімічних джерел струму, що може бути використано як учителями загальноосвітніх шкіл, так і викладачами та студентами вищих навчальних закладів при вивченні зазначеної теми курсу фізики.

Як відомо, гальванічний елемент – це пристрій, який виробляє електричну енергію шляхом прямого перетворення хімічної енергії окислювально-відновлювальних реакцій. Появу перших джерел постійного струму пов'язують з ім'ям італійського вченого Алессандро Вольта (1745–1827), який зацікавившись роботами Луїджі Гальвані (1737–1798) із «тваринної електрики» [1, с. 341], відкриває наявність контактної різниці потенціалів у різних пар металів та, помістивши між цинковою й мідною пластинками «вологий провідник» (просочену розчином кислоти тканину), одержує перше хімічне джерело струму. 20 березня 1800 року Вольта демонструє перший у світі генератор електричного струму – вольтів стовп, або батарею електричних елементів [2, с. 207]. Внаслідок хімічної реакції мідний та цинковий електроди розчиняються у розчині сірчаної кислоти, віддаючи йому іони металу, так що надлишкові електрони, залишаючись у металі, заряджають його негативно. Але внаслідок того, що надлишок електронів, значить і різниця потенціалів між міддю та кислотою менша, ніж між цинком та кислотою, то між двома різнорідними металами (електродами) й виникає різниця потенціалів. Проте, досить швидко з'ясувався суттєвий недолік елемента Вольта. При замиканні зовнішнього кола, іони водню рухаються від цинкового електрода до мідного, тому після тривалої роботи мідний електрод, перетворюється на «водневий». Товстий водневий шар збільшує внутрішній опір елемента, а новоутворений електрод здатний створювати додаткову електрорушійну силу (ЕРС), протилежну до дії ЕРС самого елемента. Це негативне явище було досліджене Йоганом Ріттером (1776–1810) і Борисом Якобі (1801–1874) та назване електролітичною поляризацією [3, с. 162].

1803 року гальвані-вольтівські досліди були проведені в Росії професором Санкт-Петербурзької медико-хірургічної академії Василем Петровим (1761–1834), який створив власну гальванічну батарею із мідних та цинкових кругів [4, с.295]. Петров вніс значні удосконалення до конструкції вольтова стовпа. Його стовп складався з 4200 мідних і цинкових кругів діаметром 3,5 см. Петров помітив, що навіть при двохстах пластинках у такому стовпі електроліт (він застосовував нашатир, яким просочував паперові прокладки) видавлювався із паперових дисків, що знаходяться в його нижній частині, і дія батареї слабшала. Тому він розташував свою батарею горизонтально в спеціальному ящику з червоного дерева. Круги були поставлені на ребро й укладені в чотири з'єднаних послідовно ряди. Внутрішня поверхня ящика була покрита ізоляцією – сургучним лаком. Все це робило стовп досить потужним, довготривалої дії і зручним для використання. Після Петрова багато учених стали створювати горизонтальні вольтові батареї. За сучасними оцінками батарея Петрова давала напругу

біля 1500 В. За допомогою такої батареї досліднику вдалося вперше одержати електричну дугу в повітрі та провести досліди з електродугового плавлення металів.

На початку 30-х років XIX століття Вільям Стерджен (1783–1850) з'ясував, що цинкова пластина, покрита амальгамою, – дає слабкіший ефект, ніж пластина з чистого цинку, але при цьому не розчиняється в кислоті, коли елемент не працює. Це стало суттєвим відкриттям. Згодом ним французький учений, фундатор ученої династії Антуан Беккерель (1788–1878) висловив думку, що добре б спробувати опускати пластини в різні посудини так, щоб водень, що виділяється під час хімічної реакції, тут же з'єднувався з киснем, утворюючи воду. Ідея сподобалася, але як її реалізувати?

На першому етапі найбільший успіх у цьому випав на долю професора хімії Лондонського королівського коледжу Джона Даніеля (1790–1845). 1836 року з'являється гальванічний елемент Даніеля [5, с.192], мідний електрод якого занурювався у розчин мідного купоросу, а цинковий – у розчин цинкового купоросу. Обидва розчини були відокремлені один від одного пористою глиняною перегородкою, яка не перешкождала рухові йонів, але захищала розчини від швидкого змішування.

Оскільки між мідним і цинковим електродом існує, як ми бачили, деяка різниця потенціалів, то при замиканні зовнішнього кола електрони починають рухатись від електроду з нижчим потенціалом (цинкового) до електроду з вищим потенціалом (мідного). При цьому рівновага між електродом і електролітом, що оточує його, в обох камерах порушується. В одній камері цинк втрачає потенціал, оскільки частина електронів з нього «пішла», а в іншій – мідь набуває надлишкового негативного заряду – сюди «прийшли» зайві електрони. Внаслідок цього в першій камері цинк почне розчинятися, у розчин переходитимуть додаткові йони Zn^{2+} , а на цинку залишатимуться електрони, відновлюючи його заряд. У другій же камері, навпаки, йони Cu^{2+} нейтралізуватимуться на електроді надлишковими електронами і осідатимуть на ньому у вигляді нейтральних атомів. Таким чином, унаслідок розчинення цинку і осадження міді різниця потенціалів між цими електродами увесь час зберігатиме постійне значення, а в колі йтиме тривалий струм постійної величини.

Як бачимо, при описаному процесі в одній частині такого елемента повинні були б нагромаджуватися надлишкові йони Zn^{2+} а в іншій – надмірні йони SO_4^{2-} . Але ці протилежно заряджені частинки притягають одна одну, і оскільки перегородка між камерами пориста, то йони SO_4^{2-} просочуються через неї, і концентрація $ZnSO_4$ в одній із камер зростає. В іншій камері, навпаки, внаслідок відходу йонів Cu^{2+} до міді, концентрація $CuSO_4$ в розчині зменшується. Зрозуміло, що коли елемент працює достатньо довго, то концентрація $ZnSO_4$ в правій камері досягає насичення і з розчину починають випадати кристали $ZnSO_4$, а в лівій камері концентрація $CuSO_4$ зменшується так, що ЕРС елемента впала б до нуля. Щоб забезпечити тривалу роботу елемента, в розчин вводять запас кристалів $CuSO_4$, які поступово розчиняються і підтримують розчин в стані насичення.

У техніці ж зазвичай користуються елементом Даніеля в тій формі, яку йому надав Мейдінгер [6, с. 342]. Тут запас кристалів мідного купоросу знаходиться в спеціальній конічній посудині; мідний і цинковий електроди та розчини відповідних електролітів розташовані не поруч один з одним, а один над іншим; пориста перегородка відсутня, але рідини не змішуються, оскільки розчин $CuSO_4$, що знаходиться внизу, має більшу густину, ніж верхній розчин $ZnSO_4$.

1839 року співвітчизник Даніеля, Вільям Грове (1811–1896), вирішив замінити мідний купорос азотною кислотою [4, с. 295]. А щоб вона не роз'їла мідний електрод, замінив мідь платиною, що дозволило дещо збільшити ЕРС елемента за рахунок усунення поляризації. Грове і його послідовники виготовляли електроди із

якнайтонших пластин, зігнутих для міцності у вигляді літери S. Незважаючи на високу вартість, елементи Грове знайшли широке застосування в лабораторіях багатьох країн світу.

Може здатися дивним, що ніхто не додумався замінити платину деревним вугіллем. Принципова можливість такої заміни була вже відома. Але слід враховувати той рівень техніки, який не дозволяв виготовити вугілля достатньої густини. А звичайне деревне вугілля було занадто пористим. Пройшло декілька років, перш ніж німецький хімік Роберт Бунзен (1811–1899) описав спосіб отримання вугільних стрижнів із пресованого меленого графіту, який виділявся при згоранні світильного газу. Стрижні стали прекрасним замінником платини.

Елементи Бунзена [6, с. 383] швидко завоювали популярність не тільки в фізичних лабораторіях, але і на перших електротехнічних підприємствах з гальванопластики. І це, не дивлячись на те, що елемент при роботі виділяв немало задушливої пари азотної кислоти. Правда, Іоаган Поггендорф (1796–1877) замінив азотну кислоту на хромову, хоча це себе не виправдовувало, оскільки виробництво хромової кислоти дуже складний і недешевий процес.

У другій половині XIX сторіччя хімічні джерела струму почали виготовляти в спеціальних майстернях, які в основному забезпечували потреби телеграфів, основними вимогами, якого були: простота пристрою, його дешевизна, стійкість і надійність в роботі.

1868 року паризький хімік Жорж Лекланше (1839-1882), наповнив глиняну банку сумішшю перекису марганцю із шматочками вугілля з газових реторт і помістив туди ж прямокутну вугільну призму, яка повинна була слугувати позитивним електродом. Ця система заливалася зверху варом або смолою і вставлялася в скляну чотирикутну банку, заповнену розчином нашатирю з цинковим електродом. При цьому хлор із нашатирю, з'єднуючись з цинком, давав хлористий цинк. Амоній розпадався на аміак, що розчинявся, і водень. Перекис марганцю окислював водень повільно та невеликими порціями. А виділення цього газу залежало від сили струму, який відбирається з елемента. На жаль, основний недолік, як і раніше: водень поляризує елемент і різниця потенціалів його швидко спадає. Правда через незначний проміжок часу за відсутності проходження струму він знову справно працює. Тому такі елементи краще всього було використовувати при малих силах струму в телеграфії або в системах сигналізації, де між моментами роботи існують досить великі проміжки [7, с. 92].

Велику незручність при використанні елементів Лекланше створювали скляні банки з рідиною. Щоб рідина із банок не розплескувалась (особливо під час руху), їх стали заповнювати тирсою, а потім заливати варом. Під такою кришкою внаслідок роботи батареї починали скупчуватися гази, які надалі розривали банку. Дещо пізніше електроліт стали згущати крохмалистими речовинами, що суттєво удосконалило гальванічний елемент та розширило межі його використання. Такі «сухі» гальванічні елементи стали звичними вже у 70-тих роках XIX століття. Сучасні гальванічні елементи, хоч і є в багато разів досконалішими, але за ідеєю є спрощеним елементом Лекланше.

Великим досягненням XIX століття, пов'язаного з дослідженням роботи джерел ЕРС, виявилось відкриття можливості паралельного і послідовного їх сполучення, коли в першому випадку вдавалось одержувати від них сумарну напругу, а в другому – сумарний струм.

Ще 1801 р. Вільям Ріттер спорудив хімічне джерело струму із 40 лише мідних дисків, перекладених сукном, змоченим підкисленою водою. З'єднав полюси утвореного елемента з вольтовою батареєю та через деякий час переконався, що його

конструкція стала джерелом електричної енергії. Довгий час цей винахід нікого не зацікавив.

Лише 1932 року Вільям Грове (1811-1896), англійський винахідник, створює гальванічний елемент з двома однотипними платиновими пластинами, який одержує назву вторинного елементу, оскільки давав струм лише після його зарядки від стороннього джерела. У 1859–1860 роках в лабораторії Олександра Беккереля (1820–1891) асистентом працював молодий дослідник Гастон Планте (1834–1889), який вирішив зайнятися вдосконаленням вторинного елементу Грове, щоб зробити його надійним джерелом струму для телеграфії. Він замінив платинові електроди елементу Грове свинцевими листами, проклав їх гумою та занурив у скляну банку з електролітом – розчином сірчаної кислоти. Потім під'єднав обидві пластини до батареї. Деякий час вторинний елемент заряджався, а згодом і сам став здатним давати відчутний струм постійної сили. При цьому якщо його не розряджали відразу, заряд електрики зберігався у ньому тривалий час. Так, 1895 р. Планте показав, що явище електролітичної поляризації, таке шкідливе для гальванічних елементів, можна використати для практичного одержання електричного струму [4, с. 209].

Власне, це і було народженням акумулятора – накопичувача електричної енергії. Перші акумулятори Гастона Планте мали дуже незначну електричну ємність. Але винахідник помітив, що якщо заряджений прилад спочатку розрядити, а потім пропустити через нього струм у зворотному напрямку і повторити цей процес не один раз, то ємність акумулятора збільшиться – при цьому зростав шар оксиду на електродах. Цей процес одержав назву формування пластин і займав спочатку близько трьох місяців.

Як і у всіх гальванічних елементів, струм акумулятора тим більший, чим більша площа його електродів. Цю істину добре засвоїв Камілл Форі (1834–1896). Він не мав спеціальної освіти, але з юних років захоплювався технікою. Форі змінив безліч спеціальностей: був креслярем, техніком, хіміком на англійському пороховому заводі, працював у Планте. Після Паризької виставки 1878 року К. Форі запала ідея нового способу формування пластин – він спробував заздалегідь покривати їх свинцевим суриком [8, с. 368]. При зарядці сурик на одній з пластин перетворювався на перекис, а на іншій відповідно розігрівався, що надавало цьому шару оксиду пористої структури, а значить, і збільшувалася площа взаємодії з кислотою. Процес формування відбувався значно швидше. Акумулятори Фора при тій же вазі запасали значно більше електричної енергії, ніж акумулятори Планте – їх енергоємність була більшою. Ця обставина особливо приваблювала до них симпатії електротехніків. Але головна причина збільшення їх популярності полягала в іншому. Наприкінці XIX століття в багатьох країнах на вулицях і в будинках з'явилось електричне освітлення. Лампи розжарювання споживали енергію поки що малопотужних машин постійного струму. Рано вранці і пізно увечері, коли енергії було потрібно значно більше, на допомогу машинам приходили акумулятори. Це було значно дешевше, ніж встановлювати додаткові генератори. Тим більше, що вдень і глибокої ночі акумулятори могли заряджатись, поглинаючи надлишки енергії, що вироблялася машинами. Подальше вдосконалення свинцево-кислотних акумуляторів йшло шляхом покращення їх конструкції і зміни технології отримання пластин.

Існує ще один вид акумуляторів – залізонікелеві лужні, які розробив Томас Едісон (1837–1931). У них негативний електрод виконаний із пористого заліза або кадмію, а позитивний електрод – нікелевий, оточений окислом тривалентного нікелю. Як електроліт використовують розчин їдкого натрію. Корпус найчастіше виготовляється із сталі. Коефіцієнт корисної дії у лужного акумулятора менший, ніж у свинцевого, зате

лужний акумулятор краще переносить перевантаження, не чутливий до надмірного заряду і сильного розряду, легко переносить перегрівання. А головне, оскільки з лужних акумуляторів під час роботи не виділяються гази, їх можна робити герметичними [8, с. 374].

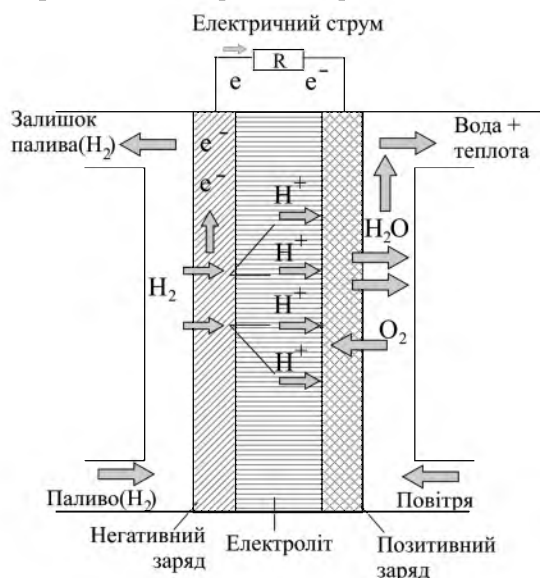


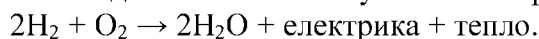
Рис.1. Будова та схема роботи паливного елемента Грове

Розглядаючи історію виникнення гальванічних елементів не можна не згадати ще раз Вільяма Грове, котрий 1839 року, запропонував гальванічну газову батарею, або, як назвали її пізніше, «паливний елемент» [9, с. 87-88]. Паливні елементи були відкриті при дослідженні електролізу води. Від'єднавши від електролітичної комірки гальванічну батарею, Грове виявив, що електроди почали поглинати газ, що виділювався, і виробляти струм.

У паливному елементі Грове на відміну від батарей та акумуляторів – і паливо, і окислювач подаються в нього ззовні (рис.1). Паливний елемент є лише «посередником» в реакції і в ідеальних умовах міг би працювати практично вічно. У паливному елементі, як і в батареях, реакції окиснення палива і відновлення кисню просторово розділені, і

процес "спалювання" відбувається, тільки якщо елемент віддає струм у навантаження.

Як окислювач у паливних елементах застосовується кисень (реально – повітря), а паливом є водень. У паливному елементі відбувається реакція:



Найпростішим за будовою є паливний елемент з протонно-обмінною мембраною. Працює він так: водень, що потрапляє в елемент, розкладається під дією каталізатора на електрони і позитивно заряджені іони водню H^+ ; спеціальна мембрана, котра виконує роль електроліту в звичайній батареї, пропускає через себе протони, але затримує електрони. Таким чином, електрони, що накопичуються на аноді, створюють надлишковий негативний заряд, а іони водню створюють позитивний заряд на катоді.

Якщо до елемента під'єднати навантаження, то електрони проходять через нього до катода, створюючи струм і завершуючи процес окиснення водню.

Відкриття було відразу помічене. Про нього швидко повідомили наукові журнали Швейцарії, Франції, Німеччини й Італії. Але повідомили і забули. Для електрифікації Європи ця курйозна батарея не знадобилася. Марно німецький фізик Вільгельм Оствальд (1853–1932) в кінці XIX століття переконував «в перевагах паливного елемента над електрогенератором», додаючи, що останній «пора б здати в музей» [9, с. 102]. Лише із розвитком космонавтики, коли знадобилося легке і ефективне джерело струму, вибір припав саме на гальванічну газову батарею. Так, 1965 року бортова апаратура американського корабля «Джеміні» працювала від такої батареї потужністю 1 кВт [9, с. 6]. Пізніше аналогічне джерело живлення використовували на кораблях «Аполлон», що брали участь в «місячній програмі», а також на багатьох космічних човниках.

Можна також відзначити, що однією із загадок сучасності є так звана «багдадська батарея» – створена ймовірно 2000 років тому [10, с.24]. «Банка» знайдена 1938 року німецьким археологом В. Кенігом в околицях Багдада і складається з глиняної

посудини з пробкою із бітуму. Через пробку пропущений залізний стрижень, оточений мідним циліндром. Якщо банку заповнити винним оцтом, то «батарея» розвиває напругу 0,2–0,8 В. Достовірних свідчень застосування «банки» не збереглося, але учені схилиються до думки, що пристрій міг використовуватися в технологічному процесі нанесення позолоти, або застосовувався з лікувальною метою. Древні греки і римляни, як відомо, використовували електричних вугрів для лікування деяких хвороб, тому учені припускають, що батареї, можливо, використовувалися саме для такої мети. Як би там не було, але тоді першість винайдення гальванічного елементу не належить Алессандро Вольта?

На глибоке переконання автора вище приведений історичний матеріал може бути ефективно використаний на заняттях з курсу загальної фізики та історії фізики у вищій школі й сприяти професійно-педагогічному формуванню вчителя фізики, оскільки знайомить з фундаментальними науковими фактами, дозволяє систематизувати основні фізичні відкриття.

БІБЛІОГРАФІЯ

1. Кудрявцев П.С. Історія фізики. –К.: Радянська школа. – 1951. – 509 с.
2. Кудрявцев П.С., Конфедератов И.Я. История физики и техники. – М.: ГУПИ, 1960. – 507 с.
3. Лауэ М. История физики. – М.:ГИТТЛ., 1956. – 229 с.
4. Хвольсон О.Д. Краткий курс физики. Часть 4. – Берлин:ГИ РСФСР, 1923. – 424 с.
5. Элементарный учебник физики /Под ред. Г.С. Ландсберга. Т.2. – М.:Нука, 1975. –527 с.
6. Зворыкин А.А., Осьмова Н.И., Чернышев В. Шухардин С.В. История техники. – М.: Соцэкгиз, 1962. – 654 с.
7. Липсон Г. Великие эксперименты в физике. – М.: Мир, 1973. – 134 с.
8. Очерки по истории техники / Под ред. А.И.Сидорова. – М.: Гос.техн. изд-во, 1928. – 453 с.
9. Золотинкина Л.И., Шошков Е.Н. Уильям Грове. – Л.: Наука, 1989. – 144 с.
10. Черников Г. Подарок Гефеста // Изобретатель-рационализатор. – 1998. – №4. – С. 12-13.

ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРА

Царенко Олег Миколайович – кандидат технічних наук, професор кафедри фізики та методики її викладання КДПУ ім. В.Винниченка

Наукові інтереси: дидактика фізики вищої школи.